



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 01179471 A

(43) Date of publication of application: 17.07.89

(51) Int. Cl.

H01L 33/00

(21) Application number: 63001605

(22) Date of filing: 07.01.88

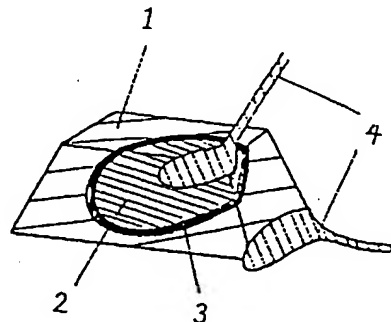
(71) Applicant: NATL INST FOR RES IN INORG
MATER(72) Inventor: MISHIMA OSAMU
ERA AKIRA
TANAKA JUNZO
YAMAOKA NOBUO(54) P-N JUNCTION TYPE LIGHT EMITTING
ELEMENT OF CUBIC BORON NITRIDE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an element of this design which emits light rays that range from infrared rays to ultraviolet rays by a method wherein a fluorescent substance is annexed to a p-n junction or an (n) side surface of an element which is provided with a p-n junction and formed of a cubic boron nitride as a mother crystal.

CONSTITUTION: A high and low temperature section are provided in a vessel sealed under a high temperature and a high pressure condition, and cubic BN raw material particles and a p-type or an n-type doping material dissolved in a lithium nitride/calcium solvent is placed in the high temperature section. And, beryllium and silicon are employed as a p-type doping material and an n-type doping material respectively. Next, a cubic boron nitride crystal substrate of a conductivity type different from that of the above-mentioned doping material is put in the low temperature section, and cubic boron nitride crystal of conductivity type different from that of the crystal substrate is made to grow on the crystal substrate through separating taking advantage of the dissolution difference due to the temperature difference, whereby a p-n junction composed of an n-type layer 1 and a p-type layer 2 can be obtained. When a fluorescent substance is annexed to the surface of a p-n junction face 3, an element of this design can emit light rays which range from infrared rays to ultraviolet rays.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio



⑫ 公開特許公報(A) 平1-179471

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)7月17日

H 01 L 33/00

A-7733-5F

審査請求 有 請求項の数 2 (全3頁)

⑮ 発明の名称 立方晶窒化ほう素のP-n接合型発光素子

⑯ 特 願 昭63-1605

⑰ 出 願 昭63(1988)1月7日

⑱ 発 明 者 三 島 修 茨城県つくば市並木4-914-203
 ⑲ 発 明 者 江 良 皓 茨城県つくば市千現1-13-12
 ⑳ 発 明 者 田 中 順 三 茨城県つくば市吾妻2-803-203
 ㉑ 発 明 者 山 岡 信 夫 茨城県つくば市二の宮3-14-10
 ㉒ 出 願 人 科学技術庁無機材質研 茨城県つくば市並木1丁目1番地
 究所長

明 細 書

1. 発明の名称

立方晶窒化ほう素のp-n接合型発光素子

2. 特許請求の範囲

- 1) 立方晶窒化ほう素を母結晶にしたp-n接合を持つ素子からなる発光素子。
- 2) 立方晶窒化ほう素を母結晶にしたp-n接合を持つ素子のp-n接合部またはn側表面に蛍光体を附設したものからなる発光素子。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は発光素子に関する。更に詳しくは立方晶窒化ほう素を母結晶とした赤外から紫外域の広領域の範囲で発光し得られる発光素子に関する。

従来技術

従来、p-n接合型発光素子を形成する素子の素材としては、ひ化ガリウム、燐化ガリウムが知られ実用化されている。しかしこれらの発光素子の発光領域は赤外から緑色の範囲のものである。青色に発光する素子の素材としてシリコンカーバ

イド、セレン化亜鉛が開発されたが、シリコンカーバイドでは良質な結晶が得難く、またセレン化亜鉛ではp型結晶が得難いので、p-n接合型が得難い。そのため未だ実用化されていない。また紫外域にエネルギーギャップを有する窒化ガリウム、硫化亜鉛はp型を得ることができず、紫外域発光のp-n接合型発光素子は存在していない。

発明の目的

本発明は従来のp-n接合型発光素子では困難あるいは不可能であった赤外から紫外域の発光が可能な発光素子を提供せんとするものである。

発明の構成

本発明者らは前記目的を達成すべく鋭意研究の結果、立方晶窒化ほう素を母結晶としたp-n接合型素子のp-n接合部に電流を通すと、赤外から紫外域で発光し、発光素子として優れたものであることを確認し得た。また、p-n接合部またはn側表面に蛍光体を附設すると任意の発光色に変化させ得られることを知見し得た。これらの知見に基づいて本発明を完成した。

本発明の要旨は、

- 1) 立方晶窒化ほう素を母結晶にしたp-n接合を持つ素子からなる発光素子。
- 2) 立方晶窒化ほう素を母結晶にしたp-n接合を持つ素子のp-n接合部またはn側表面に蛍光体を附設したものからなる発光素子。

にある。

立方晶窒化ほう素を母結晶にしたp-n接合を持つ素子は次の方法によって製造し得られる。

高圧高温下で密封された例えばモリブデン製容器中に高温部と低温部を作り、高温部に立方晶BN原料粒とp型またはn型ドーパ材をこれらの溶媒例えば窒化リチウム・カルシウム(LiCaBN₂)溶媒に溶かしたものを入れ、低温部に前記ドーパ材と異なる型の立方晶窒化ほう素結晶基板を置き温度による溶解差を利用して低温部に置いた結晶基板上にこれとは異なる伝導型の立方晶窒化ほう素を析出成長させることによりp-n接合のものが得られる。容器の圧力、温度は4~7 GPa、1300~2400℃範囲で行うことができる。好ましくは5.5

GPa、約1700℃である。

n型ドーパ材としては例えばシリコン、p型ドーパ材としてはベリリウムが挙げられる。p-n接合面があまり小さいと発光強度も弱くなるので、0.3平方ミリメートルはあることが望ましい。母結晶の大きさや形状は制限されず、その形状は塊状結晶でも薄膜結晶のものでもよい。このp-n接合に電流を流すとp-n接合の近傍の電子と正孔の再結晶によって発光する。電流量がゼロであると発光しないが、電流量を増していけば発光強度は増加する。1mm程度の大きさのp-n接合を持つ素子においては1mA以上の電流を通すのがよい。p-n接合に電流を流すにはp型部側とn型部側に電極をつけ、そこから電流を流せばよい。電流の向きはp型からn型に流すのが通常であるが、その逆方向でも発光する。

その発光は赤色より長い波長のものだけでなく、赤色から紫外域を含む領域に亘って発光し得られる。

このp-n接合部またはn側表面に蛍光体を附

設すると、発光色を変化させることができる。

実施例1.

p型立方晶窒化ほう素結晶基板の作成

325~400メッシュの立方晶窒化ほう素の粒子とLiCaBN溶媒の粉末を、モリブデン製育成容器に(内径4mm、内高3mm、厚さ1mm)内に詰める。このとき溶媒の中に1重量%の金属ベリリウム粉末を入れておく。前記モリブデン製育成容器は高温部と低温部の温度差をつけるように構成され、高温部を加熱加圧して5.5 GPa、1700℃とし20時間保持する。これにより低温部にp型立方晶窒化ほう素結晶基板が得られた。

p-n接合

前記のp型立方晶窒化ほう素結晶板を種結晶として育成容器低温部に置き、前記と同じ立方晶窒化ほう素粒子と5重量%のシリコン粒を入れたLiCaBN溶媒粉末とを詰め、前記と同じ条件下で育成することにより、p型結晶の上にn型単結晶が育成される。このp-n接合結晶は全体が約1mm大の単結晶で、中心部に淡青色のp型、周囲が

透明山吹色のn型結晶からなるものであった。

第1図に示すように、p-n接合を挟むp型部とn型部に銀ペーストの電極⁴をつけ、p型側を正n型側を負にして70ボルトの順バイアス電圧をかけると、p型からn型に2ミリアンペアの電流が流れた。銀ペースト電極と立方晶窒化ほう素半導体との間の電圧降下を除いたp-n接合を挟むp型部とn型部との間の電圧は間隔約0.2mmにおいて約5ボルトであった。2ミリアンペアの電流を通電中に実体顕微鏡でp-n接合素子を観察したところ、p-n接合部に沿ってその近くのn型側に青白い発光が観察された。

実施例2.

実施例1における電圧を70ボルトの逆バイアス電圧としたところ、p-n接合を挟むp型部とn型部間の電圧は-40ボルトで、n型からp型に0.5ミリアンペアの電流が流れ、n型部が橙色に輝いた。

実施例3.

実施例1において流す電流を変化させて発光強

度を光度計で測定したところ、電流量の増加と共に発光強度も増加した。数ミリアンペア流せば肉眼でも発光を検知し得られる。

実施例4.

実施例1および2の条件下で、発光スペクトルを分光光度計で測定した。その結果は第2図に示す通りであった。この図は測定系の感度補正を行っていない生のデータである。この結果が示すように、2000オングストロームの紫外域から青色にかけても発光することが確認された。また電流量の増加と共に短波長へ発光域が拡大された。

なお、p-n接合を持たないp型もしくはn型だけの素子では電流を通じても発光は検知できなかった。

実施例5.

実施例1のp-n接合部、またはn側表面に、銀ドーパ硫化亜鉛、銅ドーパ硫化亜鉛、ユーロビウムドーパトリウムオキシサルファイドの蛍光体をそれぞれ塗布し、p-n接合に順方向の電流を流したところ、それぞれ、青色、緑色、赤色

の発光が得られた。

発明の効果

本発明は従来の^素材を用いたp-n接合型発光素子では得られなかった青色から紫外域の発光を生ずるp-n接合型発光素子を提供し得たものである。更に母結晶が立方晶窒化ほう素であるため、その熱伝導率、硬度、化学的安定性においても従来のものに比し優れており、そのため高温等、あるいは苛酷な条件下でも使用可能である効果も有する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の発光素子の実施態様図で、第2図は実施例4で得られた分光スペクトルを示す。

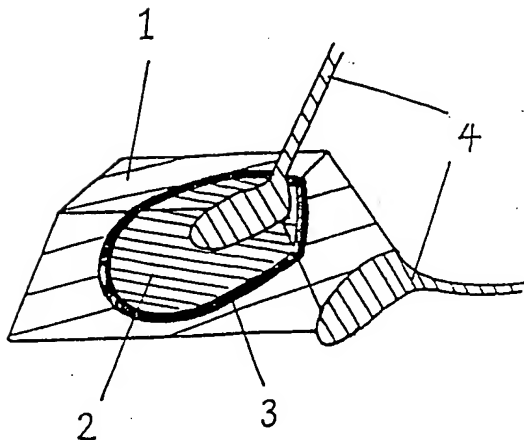
1 : n型、
2 : p型、
3 : p-n接合面、
4 : 電極。

特許出願人 科学技術庁無機材質研究所長

瀬 高 信



第 1 図



第 2 図

